



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE ESFERAS A PARTIR DO POLI ÁLCOOL
VINÍLICO (PVA) COM VÁRIOS GRAUS DE HIDRÓLISE E
ÁCIDO BÓRICO (AB) PARA FIXAÇÃO DE BACTÉRIAS**

**ESTAGIÁRIA: ADRIANA DE MELO
ORIENTADOR: NITO ANGELO DEBACHER**

Florianópolis, novembro de 2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE ESFERAS A PARTIR DO POLI ÁLCOOL
VINÍLICO (PVA) COM VÁRIOS GRAUS DE HIDRÓLISE E
ÁCIDO BÓRICO (AB) PARA FIXAÇÃO DE BACTÉRIAS**

Relatório Final de Estágio (QMC 5510)

**ESTAGIÁRIA: ADRIANA DE MELO
ORIENTADOR: NITO ANGELO DEBACHER**

Florianópolis, novembro de 2004

Aprender uma coisa significa entrar em
contato com um mundo do qual não se tem a
menor idéia. E preciso ser humilde para aprender.

Paulo Coelho

Te procuro na minha casa, não mais te encontro...
Te procuro nas ruas e só vejo desconhecidos...
Sei que é inútil te procurar, mas a saudade é demais.

Este trabalho é para você meu querido Pai,
por todo o carinho e ensinamentos a mim oferecidos.

Te amarei para sempre!

Agradecimentos

Agradeço imensamente a Deus, por ter me iluminado durante os momentos mais difíceis deste percurso e não ter me deixado levar pelo desânimo quando os maus momentos pareciam tomar conta de mim.

À minha mãe Noemia por ter me permitido vir ao mundo e ter me amado antes de me conhecer e principalmente por ter me compreendido nos momentos que precisei estar ausente, jamais conseguirei agradecer o suficiente. Te amo muito minha mãe!

Ao grande amor da minha vida Daniel pelo amor, carinho, apoio e principalmente por ter suportado meus maus momentos e com suas doces palavras ter aliviado meu sofrimento. Te amo muito!

Ao meu irmão Agenor, minha cunhada Adriana e meus sobrinhos Felipe e Vinícius pela compreensão quando não consegui estar presente em alguns momentos de suas vidas.

A minha família: minha avó Celeste e minha tia Vilma que apesar de não estarem mais nesse mundo me ajudaram com seus conselhos...a minha avó Catarina pelas lições valiosas que levarei comigo para sempre. Ao meu tio Chinha, tia Lúcia que me ajudaram quando eu mais precisava... meu muito obrigada!

A minha futura sogra Beatriz pelo carinho, amizade e ajuda nos momentos difíceis da minha vida. Aos meus futuros cunhados Amanda e Mateus pela amizade. Obrigada por já fazerem parte da minha família.

Ao professor Dr. Nito Angelo Debacher pela orientação correta, pela amizade, sugestões e críticas construtivas. Obrigada pela confiança a mim prestada.

Aos amigos do laboratório 214 e 216, por tornarem o ambiente de trabalho agradável, em especial ao Carlos e ao Eduardo pela ajuda na execução deste trabalho e a Carla pela ajuda em alguns experimentos realizados e também pela oportunidade de trabalho a mim oferecida.. Meu muito obrigada!

Ao meu primo Fabiano que jamais deixou de me apoiar.

As minhas amigas: Mara, Maristela e Ellen distantes fisicamente, mas presentes no meu coração. Amo vocês!

Aos professores do Departamento de Química que de uma forma ou de outra colaboraram na execução deste trabalho.

A todos os amigos que cultivei durante o curso.

Aos amigos formandos 2004/2.

Agradeço antecipadamente a banca avaliadora deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Agetec Engenharia pela doação dos materiais.

Agradeço novamente a Deus, por ter me protegido, me iluminado e me inspirado nos momentos difíceis que passei durante esses anos. Muito obrigada meu Deus!

ÍNDICE GERAL

Índice de figuras.....	i
Índice de tabelas.....	iii
Resumo.....	v
1.Introdução.....	1
1.1. Polímeros.....	1
1.2. Poli álcool vinílico (PVA).....	3
1.3. Ácido bórico.....	4
1.4. Viscosimetria de soluções diluídas.....	5
1.5. Caracterização da modificação química do polímero por análise térmica.....	5
1.5.1. Análise Termogravimétrica.....	6
1.6. Análise morfológica através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	6
1.7. Densidade absoluta.....	7
1.8. Aplicação das esferas de PVA-AB.....	8
2. Objetivos.....	9
3. Parte Experimental.....	10
3.1. Instrumentação.....	10
3.2. Reagentes.....	10
3.3. Preparação das soluções.....	11

3.4. Síntese das esferas de PVA-AB.....	11
3.5. Determinação da viscosidade da solução e da massa molar do PVA com diferentes graus de hidrólise.....	12
3.6. Análises térmicas.....	13
3.7. Morfologia das esferas de PVA-AB.....	13
3.8. Determinação da densidade das esferas de PVA-AB.....	13
4. Resultados e Discussão.....	14
4.1. Síntese das esferas de PVA-AB.....	14
4.2. Caracterização das esferas de PVA-AB.....	16
4.2.1. Determinação da viscosidade e da massa molar de PVA com diferentes graus de hidrólise.....	16
4.2.2. Análise Termogravimétrica.....	19
4.2.3. Análise da morfologia das esferas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
4.2.4 Determinação da densidade das esferas de PVA-AB.....	29
5. Conclusões.....	31
6. Referências Bibliográficas.....	32

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Esquema de síntese do PVA.....	3
2. Esquema de tratamento de efluentes através dos processos Físico-Químicos e Biodegradação.....	8
3. Esquema de preparação das esferas de PVA-AB.....	11
4. Esquema de síntese das esferas de PVA-AB.....	14
5. Variação da viscosidade reduzida em função da concentração para os polímeros com diferentes graus de hidrólise: PVA 14OH, PVA C HA70, PVA C 325, PVA M 26.88 e PVA M 10.98	18
6. Termograma para PVA M 26.88 puro e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB.....	20
7. Termograma para PVA M 10.98 puro e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB	21
8. Termograma para PVA C 325 puro e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB	21
9. Termograma para PVA 14OH puro e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB.	22
10. Termograma para PVA C HA70 puro e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB	22
11. Termograma para esfera PVA-AB comercial.....	23

12. Termograma para Ácido Bórico.....	23
13. Micrografia da superfície interna da esfera de PVA-AB com PVA M 10.98, na concentração 20% (m/v)	26
14. Micrografia da superfície interna da esfera de PVA-AB com PVA M 26.88 , na concentração 20% (m/v).....	26
15. Micrografia da superfície interna da esfera de PVA-AB com PVA C 325 , na concentração 20% (m/v).....	27
16. Micrografia da superfície interna da esfera de PVA-AB com PVA 14OH, na concentração 7,5% (m/v).....	27
17. Micrografia da superfície interna da esfera de PVA-AB com PVA C HA70, na concentração 7,5% (m/v).....	28
18. Micrografia da superfície interna da esfera de PVA-AB comercial.....	28

ÍNDICE DE TABELAS

1. Nomes e equações de viscosidades utilizadas.....	5
2. Valores de concentrações do PVA , em percentagem (m/v) e temperaturas, utilizadas para formação das esferas de PVA-AB.....	15
3. Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M 10.98.....	16
4. Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M 26.88.....	16
5. Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 325.....	17
6. Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C HA70.....	17
7. Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA 14OH.....	17
8. Valores de viscosidade intrínseca e massa molar para os PVA com diferentes graus de hidrólise.....	19
9. Valores de temperatura de decomposição e da massa perdida para os PVA com diferentes graus de hidrólise.....	24
10. Valores de temperatura de decomposição e da massa perdida para as esferas de PVA-AB com diferentes graus de hidrólise.....	24
11. Valores de densidade das esferas de PVA-AB.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

PVA	poli (álcool vinílico)
AB	ácido bórico
PVA-AB	poli (álcool vinílico) - ácido bórico
C	Celvol
M	Mowiol
TGA	Análise Térmica Gravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

RESUMO

O poli álcool vinílico (PVA), é um polímero sintético produzido pela reação de polimerização do acetato de vinila seguido de hidrólise. O grau de polimerização determina o seu peso molecular que pode ser de baixa polimerização de $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ou alta até $190.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e o grau de hidrólise (saponificação) fornece a quantidade do poli (acetato de vinila) convertido em poli (álcool vinílico), que pode ser baixa (de 70%) ou alta (até 100%). O objetivo principal deste trabalho é a produção de matrizes de poli (álcool vinílico)- ácido bórico (PVA-AB), a partir do PVA com vários graus de hidrólise pela reação com o ácido bórico (AB), para estudos futuros envolvendo a fixação de bactérias usadas no processo de biodegradação de efluentes. Várias técnicas foram empregadas com o intuito de caracterizar o PVA e determinar suas propriedades físicas: viscosimetria para determinação da massa molar, análise termogravimétrica (TGA) para identificação de alterações estruturais nos materiais de partida e análise de estabilidade térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificação dos poros na seção transversal do material e determinação da densidade das esferas de PVA-AB. Os resultados mostraram que através do emprego do PVA e ácido bórico foi possível obter um material com densidade e porosidade adequadas para fixação das bactérias. As esferas de Celvol (C) HA70 e 14OH foram as que apresentaram melhores resultados, apresentando baixa densidade porém elevado grau de porosidade, que, ao serem colocadas em água, permite que seus poros sejam preenchidos pela água, facilitando a entrada das bactérias e portanto sua fixação.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros

O termo “polímero” vem do grego e significa (“muitas partes”) e é indefinido, no sentido de que o menor comprimento ou tamanho de moléculas não é especificado. Literalmente, qualquer molécula com algumas “partes”, isto é, “meros”, pode ser chamada de “polímero”. Entretanto, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior, de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham-se tornado evidentes. Frequentemente se encontra a expressão *alto polímero* para chamar a atenção para o fato de que o polímero considerado tem, realmente, uma elevada massa molar. Os polímeros de baixa massa molar são chamados oligômeros (também do grego, “poucas partes”).

Polímeros são moléculas relativamente grandes, de massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 Daltons (usado para expressar unidade de massa molar de macromoléculas, $1 \text{ Dalton} = 1 \text{ g mol}^{-1}$ ou $1 \text{ k Dalton} = 1 \text{ kg mol}^{-1}$) em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples, conhecidas como meros^{1,2,3}.

As propriedades dessas moléculas (polímeros) – que se chamam então macromoléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular tem papel importante. Ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, ao lado de forças de Van der Waals, atuando nessas macromoléculas no estado sólido, criam resistência muito maior do que no caso de moléculas de cadeia curta^{4,1}.

As propriedades dos polímeros dependem bastante do material de partida (isto é, monômeros).

Monômeros são compostos químicos que reagem para formar polímeros. Em alguns casos tem praticamente a mesma composição centesimal que os polímeros; em outros, a composição é diferente ¹.

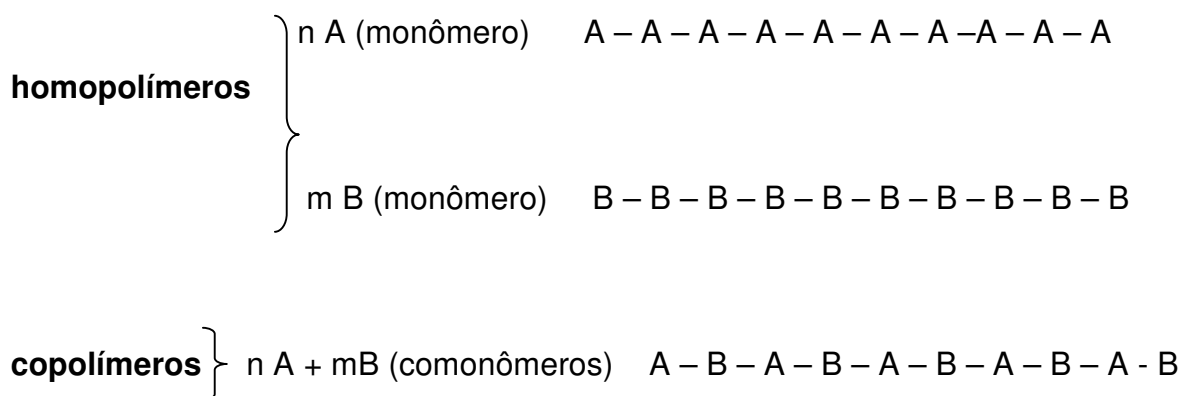
Em contraste com compostos de baixa massa molar, os polímeros podem apresentar uma grande variação de massa molar que está diretamente relacionada com o número de repetições da unidade monomérica. Esse grau de repetição da unidade monomérica é denominado de grau de polimerização. Geralmente os polímeros apresentam uma larga faixa de massa molar, devido a dificuldade de controlar o grau de polimerização durante a síntese. Maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto, e por isso, o objetivo da produção de polímeros para materiais plásticos será, em geral, o de obter os chamados altos polímeros ^{1,2}.

As propriedades especiais de moléculas muito grandes não começam a surgir a uma massa molar definida. No entanto, em geral, a partir de 1000-1500, (unidade de massa) essas propriedades começam a aparecer e se tornam evidentes à medida que esse número aumenta. Alguns polímeros têm massas molares até mesmo na ordem de milhões, porém a maioria dos polímeros que tem propriedades físicas úteis, do ponto de vista técnico, tem massas molares da ordem de dezenas ou centenas de milhar.

Em contraste com as demais substâncias químicas, os polímeros não são produtos homogêneos; contém misturas de moléculas, de massas molares, apresentando o que se chama de *polimolecularidade*. Devido à sua grande massa, não ocorrem, em geral, modificações fundamentais pela entrada ou retirada de alguns átomos ou grupos de átomos, ao contrário do que se observa nos compostos químicos usuais. O conceito de *polímero puro* é bem diferente do que se aplica à química, em geral, já que não se obtém, nem interessa obter, frações com absoluta uniformidade molecular, para qualquer finalidade de aplicação industrial ¹.

Quando o polímero apresenta só um tipo de mero, é denominado homopolímero e quando apresenta duas ou mais unidades de repetição de

estrutura diferentes é denominado copolímero. Os monômeros que dão origem ao copolímero são denominados de comonômeros. Conforme o exemplo abaixo ^{1,2}.



1.2. Poli álcool vinílico (PVA)

O PVA é um polímero sintético, solúvel em água, produzido em maior volume no mundo. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli acetato de vinila (Figura 1), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje ⁵.

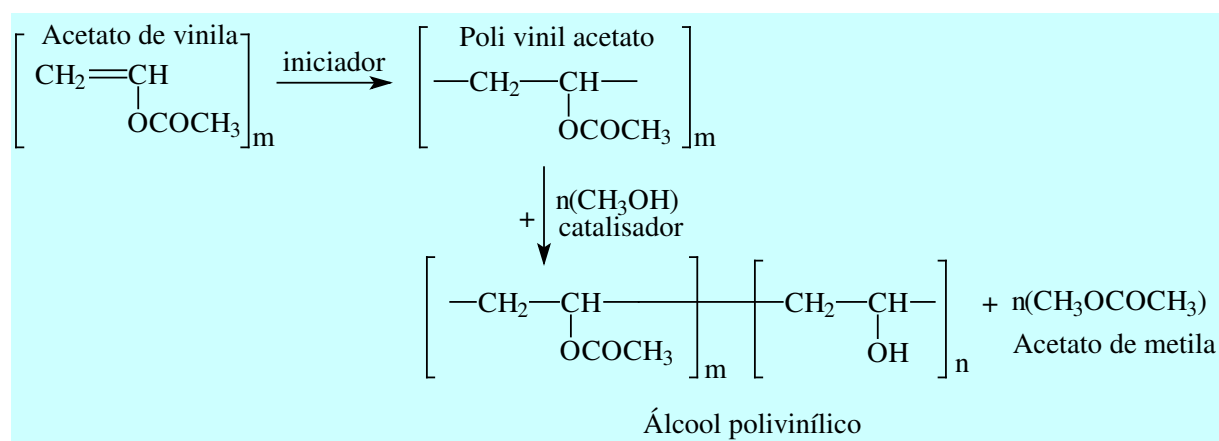


Figura 1 – Esquema de síntese do PVA⁶.

O grau de polimerização determina o seu peso molecular que pode ser de baixa polimerização (de 10.000) ou alta (até 190.000 Daltons).

Pelo controle da reação de hidrólise (saponificação), o PVA pode ser produzido com níveis de hidrólise entre 70% e 100%, os quais representam a porcentagem de grupos de acetato convertidos em grupos alcoólicos no polímero.

As propriedades básicas do poli (álcool vinílico) dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Por suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior à de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudo de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas⁵.

1.3. Ácido bórico

O termo ácido bórico aplica-se ao composto H_3BO_3 (que é também denominado ácido ortobórico ou, tecnicamente, ácido trioxobórico (III). É um sólido branco ou incolor, solúvel em água e etanol.

Pode ser encontrado na natureza no vapor condensado na saída dos vulcões. Na forma sólida existem muitas ligações entre as moléculas de H_3BO_3 do que resulta uma estrutura estratificada, o que contribui para que os cristais se separem facilmente.

O ácido bórico é usado na manufatura de vidro (vidro de borossilicato), vidrados e esmaltes, couro, papel, adesivos e explosivos, em detergentes e, devido à capacidade do ácido bórico fundido para dissolver outros óxidos de metal, é usado como fluxo no caldeamento (do ferro) e na soldadura. Devido às suas propriedades anti-sépticas moderadas possui utilidade na indústria farmacêutica e como um conservante de alimentos ⁷.

1.4. Viscosimetria de soluções diluídas

Experimentos viscosimétricos mostram a existência de uma relação entre tamanho de partícula ou tamanho molecular e a viscosidade de dispersões coloidais de soluções macromoleculares. Essa relação torna possível determinar a massa molar a partir da viscosidade de soluções macromoleculares diluídas.

Medidas de viscosidade de soluções são normalmente feitas pela comparação entre o tempo de escoamento (t) requerido para que um dado volume de solução polimérica passe através de um tubo capilar e o tempo requerido para o escoamento do solvente puro (t_o). A viscosidade da solução polimérica (η) é naturalmente maior que a do solvente puro (η_o) e portanto o valor do seu tempo de eluição é maior.

Através de várias medidas de t das soluções poliméricas a diferentes concentrações e t_o do solvente puro, podem-se definir as viscosidades listadas na tabela 1, que servirão de base para o cálculo da massa molar ⁸.

Tabela 1 – Nomes e equações de viscosidades utilizadas ⁸.

Nome comum	Equação de viscosidade
Viscosidade relativa	(1) $\eta_r = \eta / \eta_o = t / t_o$
Viscosidade específica	(2) $\eta_{sp} = \eta_r - 1$
Viscosidade reduzida	(3) $\eta_{red} = \eta_{sp} / C$
Viscosidade intrínseca	(4) $[\eta] = [\eta_{sp} / C]_{C=0}$

Onde C = Concentração da solução

1.5. Caracterização da modificação química do polímero por análise térmica

Uma definição geralmente aceita para análise térmica é “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus

produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada”⁹.

1.5.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual se pode acompanhar as mudanças na massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto varia sua temperatura. Durante o processo, a temperatura é aumentada, mas a taxa de aquecimento da amostra permanece constante. Um gráfico da perda de massa ou do percentual da perda de massa em função da temperatura ou do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica. Talvez a mais importante das aplicações dos métodos termogravimétricos esteja no estudo de polímeros. Os termogramas fornecem informações sobre mecanismos de decomposição para diferentes tipos de polímeros. Além disso, os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero e, em alguns casos, podem ser usados para propósitos de identificação^{9,10}.

1.6 Análise morfológica através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE: imagem de elétrons retroespalhados) ou imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente¹¹.

1.7. Densidade Absoluta

Densidade absoluta ou massa específica é uma característica própria de cada material, por isso é classificada como sendo uma propriedade específica. A densidade absoluta é definida como sendo a razão entre a massa de uma amostra e o volume ocupado por esta massa.

Em geral, a densidade dos sólidos é maior que a dos líquidos e esta, por sua vez, é maior que a dos gases.

Portanto, para medirmos a densidade de um objeto qualquer, precisamos conhecer a sua massa e volume.

A massa de um objeto pode ser medida facilmente com uma balança e o volume de um objeto regular pode ser geralmente calculado medindo-se e multiplicando-se a sua: largura (l), comprimento (c) e altura (h).

Os sólidos são materiais que contêm uma consistência muito alta o que resulta em grande quantidade de massa em um pequeno volume, porque suas moléculas se encontram muito unidas umas às outras.

O volume de objetos irregulares, como por exemplo, uma pedra, podem ser medidos colocando-a em um recipiente cheio de água; o volume de água deslocada é igual o volume do objeto irregular.

Logo, mergulhando duas amostras sólidas de densidades diferentes em duas provetas com mesmo nível de água, podemos concluir que: a amostra de maior densidade desloca menor volume pois, tem mais massa em um pequeno volume.

Os líquidos são substâncias com densidades bem menores em relação aos sólidos pois, as partículas de suas moléculas se encontram mais distanciadas umas das outras. Suas densidades variam um pouco e para se medir a densidade de líquidos e fluidos, existem dois tipos de equipamentos: um deles é o picnômetro e o outro é o densímetro (este último é mais utilizado por fornecer a leitura direta da densidade, além de ser mais preciso)¹².

1.8. Aplicação das esferas de PVA-AB

Os efluentes gerados pelos abatedouros de aves são fontes de poluição de rios comprometendo seriamente a qualidade de suas águas. Estes efluentes contêm sólidos suspensos e dissolvidos (SST) e óleos e graxas (O&G), os quais devem ser removidos para atender os parâmetros de lançamentos exigidos nas legislações ambientais vigentes. Os sólidos dissolvidos são solúveis em água, e não são removidos no processo de simples filtragem, porém podem ser removidos através da biodegradação. Um dos processos bastante promissores na biodegradação é o uso de suporte para as bactérias em PVA-AB), desta forma as bactérias podem ser recuperadas e reutilizadas no final do processo de tratamento do efluente^{13,14} (Figura 2).

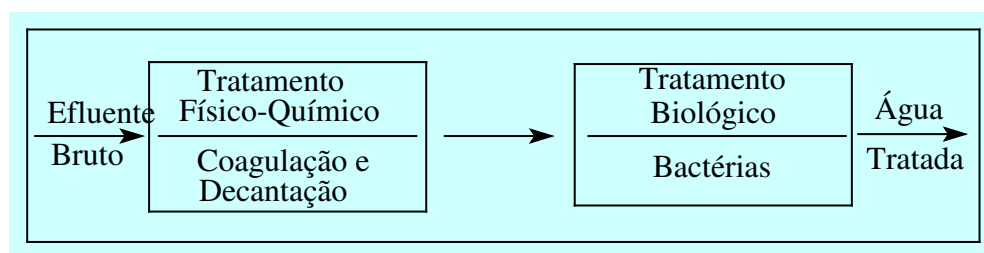


Figura 2 – Esquema de tratamento de efluentes através dos processos Físico-Químicos e Biodegradação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Produzir esferas do tipo PVA-AB, a partir de Poli álcool vinílico (PVA), com diferentes graus de hidrólise e ácido bórico, para estudos futuros envolvendo à fixação de bactérias empregadas na biodegradação de sólidos no tratamento de efluentes de abatedouros.

2.2. Objetivos específicos

- Preparar as esferas PVA-AB, usando o PVA com diferentes graus de hidrólise;
- Determinar a viscosidade da solução de PVA e a massa molar do polímero com diferentes graus de hidrólise através da viscosimetria;
- Caracterizar as esferas por análise termogravimétrica (TGA);
- Analisar a morfologia das esferas de PVA-AB por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar a densidade das esferas de PVA-AB através de medidas volumétricas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

As medidas de viscosidade e das massas molares foram realizadas num viscosímetro Cannon – Frenske acoplado a um leitor óptico, modelo AVS 350, marca SCHOTT.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um Analisador Termogravimétrico, modelo TGA 50, marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio.

A morfologia das esferas foi analisada utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XL 30, marca Philips.

A densidade das esferas foi obtida medindo-se o seu diâmetro com auxílio de um paquímetro e calculando o seu volume usando as equações correspondentes.

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica, modelo PE 200, marca Mettler.

Para o aquecimento e agitação das soluções foram utilizados dois agitadores magnéticos, um de marca Dist e outro de marca Velp Científica.

Para secagem das vidrarias foi utilizada uma estufa de secagem e esterilização, modelo 315 – SE, marca Fanem.

3.2. Reagentes

Foram utilizados os seguintes PVA: Mowiol (M) 3.98, M 4.88, M 10.98 e M 26.88 (Clariant); Celvol (C) 203, C 203S, C 325 e C HA 70 (Celanese); 14OH (Kuraray). Ácido bórico foi fornecido pela Nuclear.

As soluções foram preparadas empregando-se água destilada. As vidrarias utilizadas foram lavadas com detergente e água destilada e mantidas na estufa para secagem.

3.3. Preparação das soluções

Foram preparadas várias soluções de PVA com concentrações variando de 5,0% a 20% (m/v). Para o preparo dessas soluções, o PVA com diferentes graus de hidrólise foi dissolvido em água destilada, sob agitação e aquecimento até completa solubilização. A temperatura de solubilização foi de 60°C a 80°C.

As soluções de ácido bórico foram preparadas nas concentrações de 15 e 20% (m/v). O preparo dessas soluções foi análogo ao preparo das soluções de PVA.

3.4. Síntese das esferas de PVA-AB

As esferas de PVA-AB foram preparadas segundo o método de Furukawa¹⁴.

As soluções viscosas de PVA obtidas foram gotejadas lentamente com auxílio de uma pipeta Pasteur sobre uma solução de ácido bórico 15% e 20% sob agitação constante e controle total da temperatura. A temperatura de solubilização do PVA foi de 60°C. Após a formação das esferas, as mesmas foram colocadas numa solução de ácido bórico 5,5% (m/v). A (figura 3) ilustra o esquema da

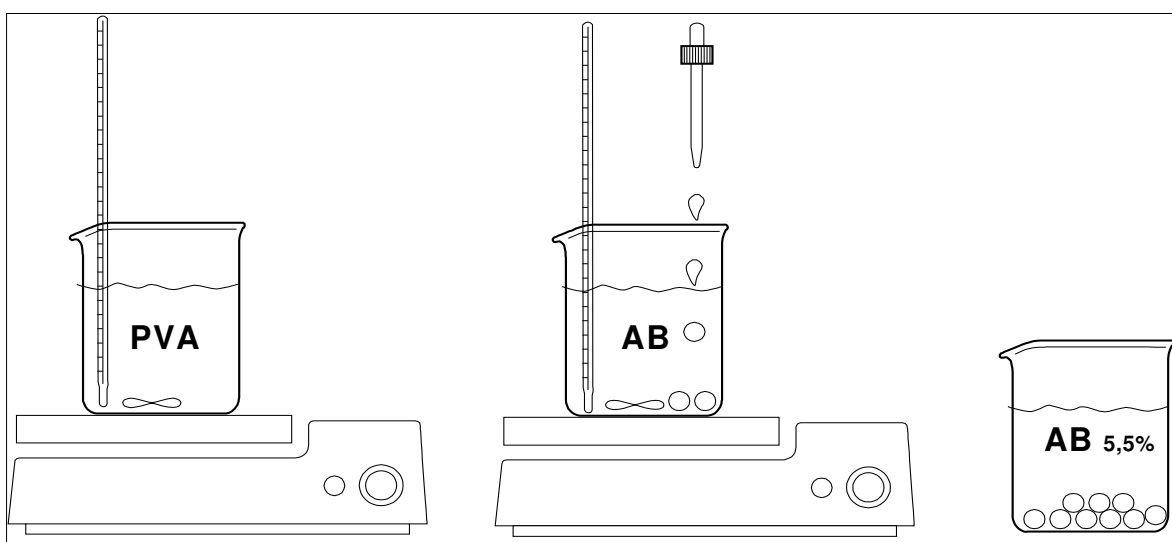


Figura 3 – Esquema de preparação das esferas de PVA-AB .

3.5. Determinação da viscosidade da solução e da massa molar do PVA com diferentes graus de hidrólise

Para determinação da viscosidade da solução foram preparadas soluções 1% (m/v) do PVA com diferentes graus de hidrólise em água sob agitação durante 24 horas. Em seguida as soluções foram submetidas a 5 diluições, tendo como concentração inferior $0,002 \text{ gL}^{-1}$ e superior $0,01 \text{ gL}^{-1}$. Foi determinado o tempo de escoamento para o solvente e para cada solução polimérica a diferentes concentrações. O experimento foi realizado à temperatura de 25°C . A partir da determinação do tempo de escoamento da solução e do solvente foi calculada a viscosidade relativa (Equação 1). Através do cálculo da viscosidade relativa foi possível obter a viscosidade específica (Equação 2). Através da viscosidade específica foi determinada a viscosidade reduzida (Equação 3). Foi feito um gráfico de viscosidade reduzida versus concentração e determinada a viscosidade da solução, conhecida como viscosidade intrínseca (Equação 4). Esta viscosidade foi baseada na extrapolação, à concentração zero, da reta obtida por ajuste matemático dos pontos experimentais da curva por regressão linear da viscosidade reduzida em função da concentração da solução.

A massa molar foi calculada por meio da equação de Mark-Kuhn-Howwink-Sakurada (Equação 5), utilizando os valores de K e a 20×10^{-3} e 0,76, respectivamente¹⁵.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde $[\eta]$ = Viscosidade Intrínseca

K = constante que depende do polímero/temperatura e solvente

M = Massa molar média

a= constante que depende do polímero/temperatura e solvente

3.6. Análise térmica (TGA)

Com o objetivo de avaliar as características térmicas das amostras em estudo, foram feitas análises termogravimétricas do polímero, das esferas e do ácido bórico. As amostras foram colocadas dentro de um cadinho de platina e submetidas a um programa de temperatura de 25 a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/ minuto, sob atmosfera de nitrogênio.

3.7. Morfologia das esferas de PVA-AB

A morfologia das esferas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Para realização da análise, as esferas foram deixadas num dessecador por duas semanas para completa secagem. As amostras foram colocadas em stabs, recobertas com uma fina camada de ouro e micrografadas.

3.8. Determinação da densidade das esferas de PVA-AB

Para determinação da densidade, as esferas PVA-AB foram pesadas e, com o auxílio de um paquímetro, foram feitas quatro medidas do diâmetro e então um diâmetro médio foi calculado. Através da Equação 6, foi determinado o volume para cada esfera.

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{(Equação 6)}$$

Conhecendo a massa de cada esfera e o volume da mesma foi possível determinar a densidade das esferas (Equação 7).

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{(Equação 7)}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese das esferas de PVA-AB

As esferas de PVA-AB foram produzidas a partir de soluções de PVA com diferentes graus de hidrólise e ácido bórico (Figura 4).

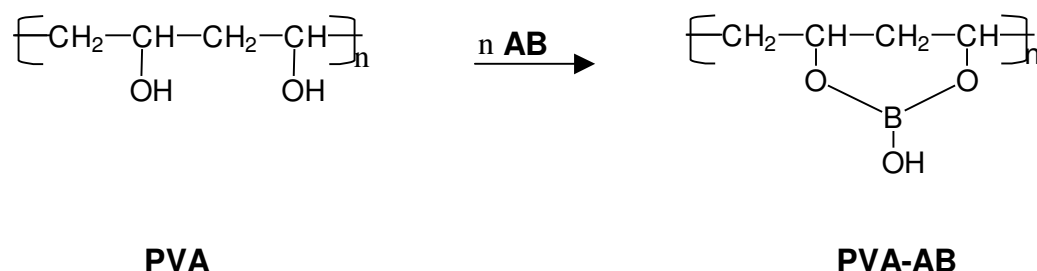


Figura 4 – Esquema de síntese das esferas de PVA-AB¹⁴.

Os seguintes parâmetros foram avaliados na produção das esferas:

Concentração, temperatura e agitação das soluções do PVA e do ácido bórico.

Foram utilizadas várias soluções do PVA com diferentes graus de hidrólise em concentrações (m/v) e temperaturas variadas conforme mostrado na Tabela 2.

Os polímeros M 10.98, M 26.88 e C 325, apresentaram bons resultados quando comparados aos polímeros M 3.98, M 4.88, C 203 E C 203S (tabela 2). Para esses polímeros a concentração ótima foi de 20% (m/v).

Os polímeros PVA 14OH e o C HA70 foram os que apresentaram os melhores resultados formando esferas sem necessidade de controle de temperatura (esferas formadas em temperatura ambiente) e em concentração de 7,5% (m/v).

Tabela 2 – Valores de concentrações do PVA , em percentagem (m/v) e temperaturas, utilizadas para formação das esferas de PVA-AB.

PVA	Concentração % (m/v)	Temperatura (°C)	Formação de esferas	Grau de hidrólise (%) [*]
M 3.98	5,0, 7,5, 15 e 20	35	Não	98,0 ± 0,4
M 4.88	5,0, 7,5, 15 e 20	30	Não	87,7 ± 1,0
M 10.98	5,0, 7,5, 15 e 20	35	Sim	98,4 ± 0,4
M 26.88	5,0, 7,5, 15 e 20	30	Sim	87,7 ± 1,0
C 203	5,0, 7,5, 15 e 20	30-33	Não	87,0 – 89,0
C 203S	5,0, 7,5, 15 e 20	30-33	Não	88,0
C 325	5,0, 7,5, 15 e 20	35	Sim	98,0
C HA70	7,5	~25	Sim	99,9
14OH	7,5	~25	Sim	99,7

^{*} Dados fornecidos pela empresa, obtidos com concentração 4% (m/v) à temperatura de 20°C.

Como pode ser observado na Tabela 2, alguns polímeros não formam esferas, o que significa dizer que a reação da formação do PVA-AB ocorreu de forma lenta. A formação de esferas insolúveis em água está diretamente relacionado a rapidez com que a reação de formação do PVA-AB ocorre. Pois ao deixar cair uma gota de solução de PVA em uma solução saturada de ácido bórico a reação deve ser instantânea para tornar o PVA-AB insolúvel e manter a forma esférica de uma gota. Caso contrário a gota se deforma e se mistura à solução saturada de ácido bórico.

O grau de hidrólise dos polímeros pode influenciar os resultados, como pode ser observado na Tabela 2, os melhores resultados obtidos à temperatura ambiente foram com os PVA de graus de hidrólises 99,9% e 99,7%. A maior quantidade de grupos OH livres facilita a reação com o ácido bórico, conforme mostrado na Figura 4 e, conseqüentemente, a formação de esferas insolúveis PVA-AB.

4.2. Caracterização das esferas de PVA-AB

4.2.1 Determinação da viscosidade e da massa molar de PVA com diferentes graus de hidrólise.

As massas molares dos PVA com diferentes graus de hidrólise foram obtidas por viscosimetria e os resultados são mostrados na Tabela 8. Conforme descrito na parte experimental, primeiro foi calculado a viscosidade relativa (Equação 1), em seguida a viscosidade específica (Equação 2) e após foi determinada a viscosidade reduzida (Equação 3).

Tabela 3 – Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M 10.98 (η = viscosidade).

Concentração, % (m/v)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01
Tempo médio(s)	255,57	295,34	339,52	393,55	448,37
η relativa	1,128	1,304	1,499	1,738	1,979
η específica	0,128	0,304	0,499	0,738	0,979
η reduzida (mL.g ⁻¹)	64,0	76,0	83,17	92,25	97,9

Tabela 4 – Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA M 26.88.

Concentração, % (m/v)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01
Tempo médio (s)	271,12	322,48	393,17	468,66	559,04
η relativa	1,197	1,424	1,736	2,069	2,468
η específica	0,197	0,424	0,736	1,069	1,468
η reduzida (mL.g ⁻¹)	98,5	106,00	122,67	133,62	146,8

Tabela 5 – Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C 325.

Concentração, % (m/v)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01
Tempo médio (s)	268,82	332,55	400,92	481,96	570,66
η relativa	1,187	1,468	1,770	2,128	2,519
η específica	0,187	0,468	0,770	1,128	1,519
η reduzida (mL.g ⁻¹)	93,50	117,0	128,33	141,00	151,9

Tabela 6 – Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA C HA70.

Concentração, % (m/v)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01
Tempo médio (s)	268,76	330,92	398,75	473,96	569,84
η relativa	1,187	1,461	1,760	2,093	2,516
η específica	0,187	0,461	0,760	1,093	1,516
η reduzida (mL.g ⁻¹)	93,5	115,25	126,67	136,62	151,6

Tabela 7 – Valores experimentais e calculados dos parâmetros avaliados pela análise viscosimétrica das soluções de PVA 14OH.

Concentração, % (m/v)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01
Tempo médio (s)	306,53	407,61	549,31	753,07	1305,67
η relativa	1,353	1,800	2,425	3,325	5,765
η específica	0,353	0,800	1,425	2,325	4,765
η reduzida (mL.g ⁻¹)	176,5	200,0	237,5	290,62	476,5

A partir dos dados das Tabelas 3 a 7 acima foram feitos os gráficos de viscosidade reduzida em função da concentração para os diferentes PVA analisados, conforme mostrado na Figura 5.

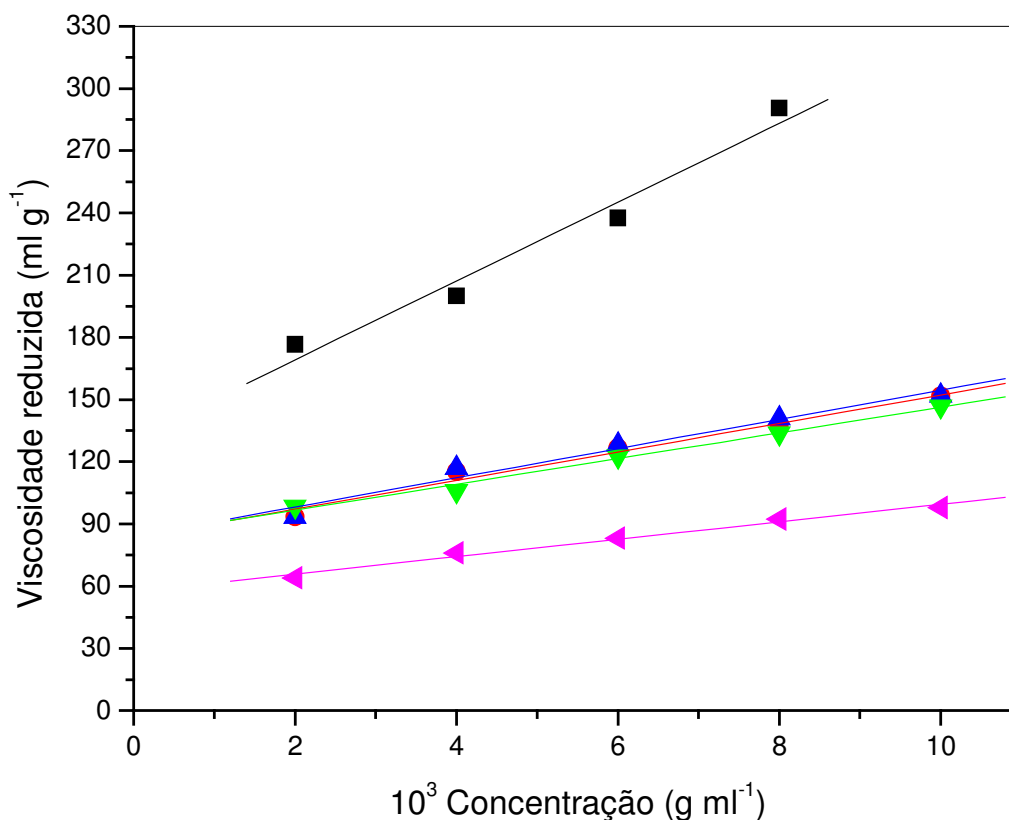


Figura 5 – Variação da viscosidade reduzida em função da concentração para os polímeros com diferentes graus de hidrólise. (—) PVA 14OH; (—) PVA C HA70; (—) PVA C 325; (—) PVA M 26.88; (—) PVA M 10.98 .

Sendo a viscosidade intrínseca $[\eta]$ uma medida de volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução, o valor $[\eta]$ dá informação quanto ao tamanho das macromoléculas e de sua solubilidade em água. Quanto melhor o solvente, isto é, quanto mais favorecida a interação polímero-solvente, mas expandido estará o novelo e maior será a viscosidade intrínseca¹⁶. A viscosidade intrínseca obtida por extrapolação das retas contidas na Figura 6 para concentração zero está exposta na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de viscosidade intrínseca e massa molar para os PVA com diferentes graus de hidrólise.

PVA	Viscosidade intrínseca [η]	Massa Molar (Daltons)	Grau de hidrólise (%)
M 10.98	57,449	35508	98,4 \pm 0,4
M 26.88	84,252	58768	87,7 \pm 1,0
C 325	84,106	58634	98,0
C HA70	83,457	58040	99,9
14OH	131,19	105244	99,7

Através da tabela 8 pode-se verificar que o PVA 14OH apresenta maior valor de viscosidade intrínseca [η], o que significa dizer que este interage mais fortemente com o solvente, tendo desta forma a cadeia polimérica mais estendida facilitando a reação com o ácido bórico. Estes dados colaboram com o fato do PVA 14OH apresentar um ótimo resultado na formação de esferas PVA-AB.

4.2.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia a temperatura¹⁷.

As análises de TGA feitas com os polímeros, com as esferas de PVA-AB e com o ácido bórico revelaram a perda de água e massa. As Figuras 6-12 mostram os termogramas obtidos.

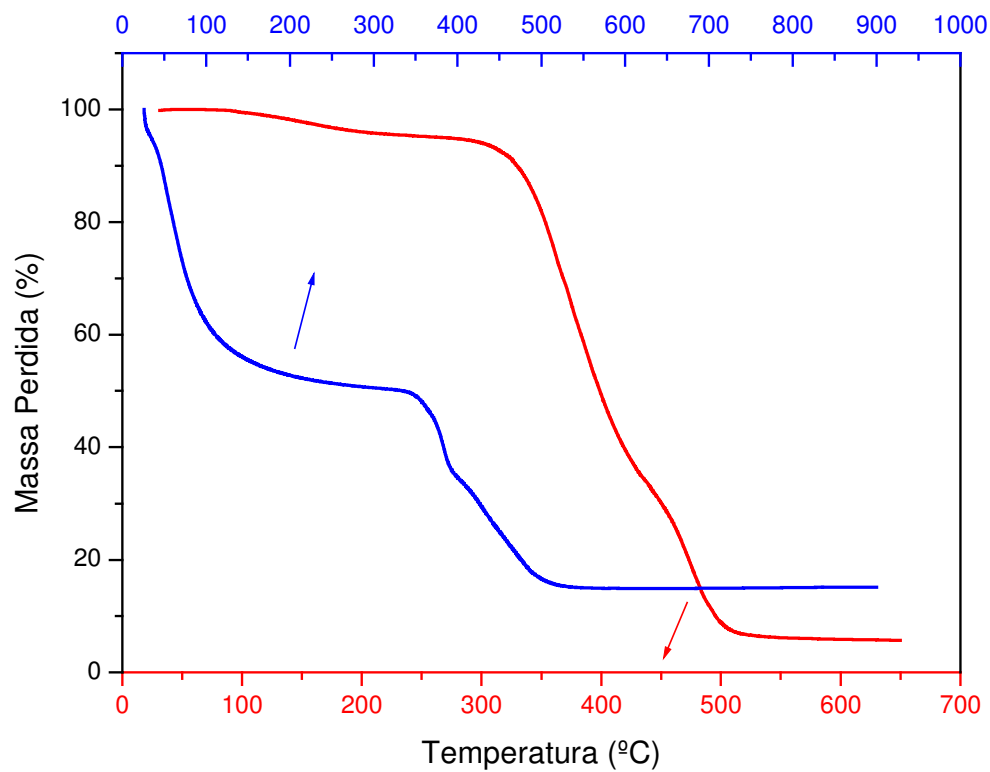


Figura 6 – Termograma para PVA M 26.88 puro (—) e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB (—). As setas indicam a direção do eixo correspondente.

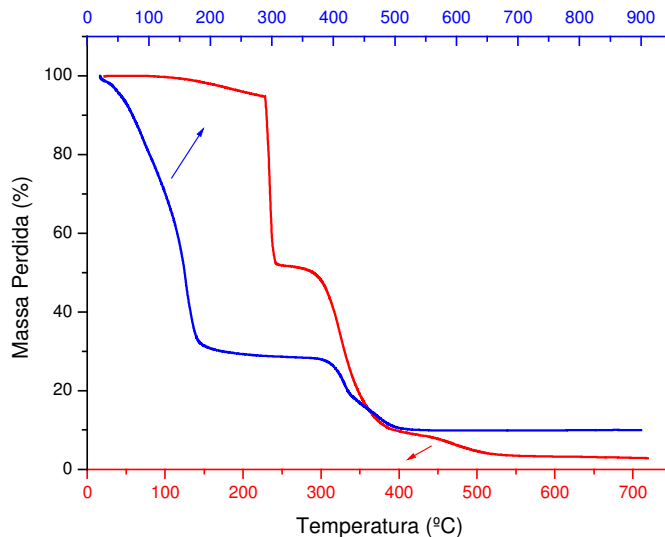


Figura 7 – Termograma para PVA M 10.98 puro (—) e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB (—). As setas indicam a direção do eixo correspondente.

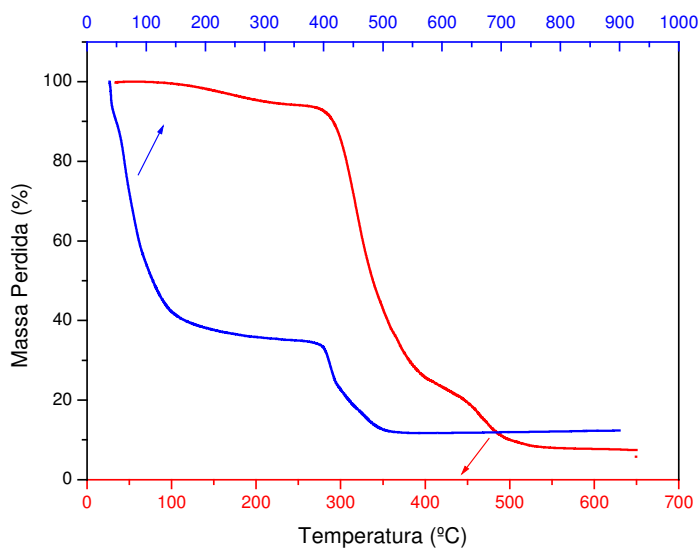


Figura 8 – Termograma para PVA C 325 puro (—) e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB (—). As setas indicam a direção do eixo correspondente.

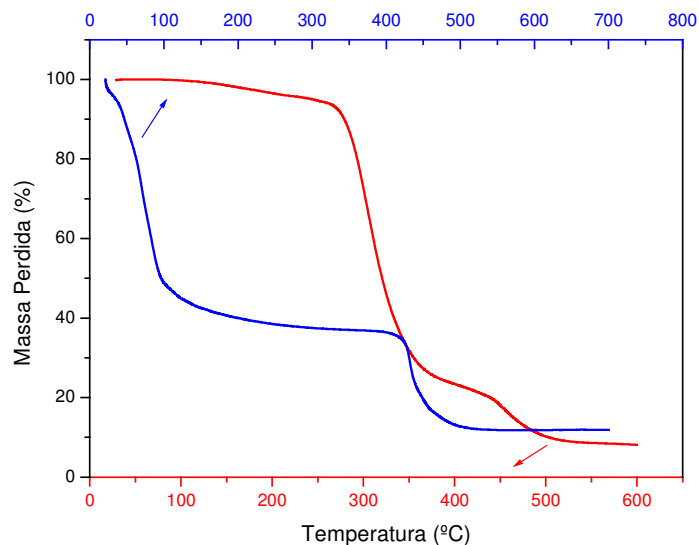


Figura 9 – Termograma para PVA 14OH puro (—) e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB (—). As setas indicam a direção do eixo correspondente.

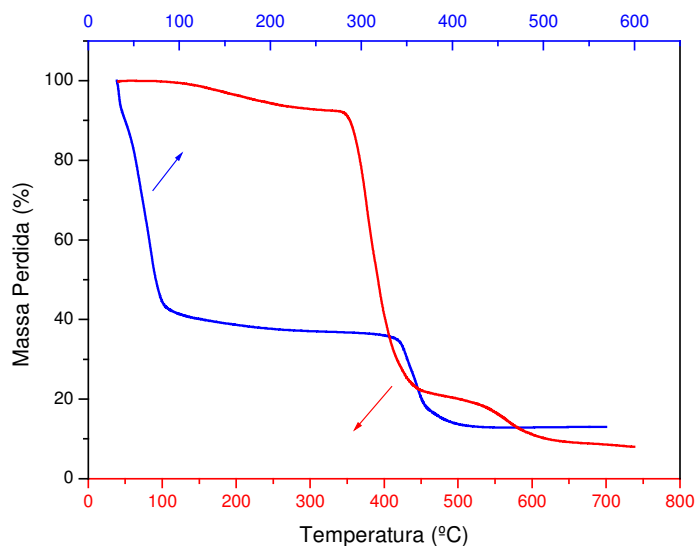


Figura 10 – Termograma para PVA C HA70 puro (—) e após reação com ácido bórico para formação da esfera PVA-AB (—). As setas indicam a direção do eixo correspondente.

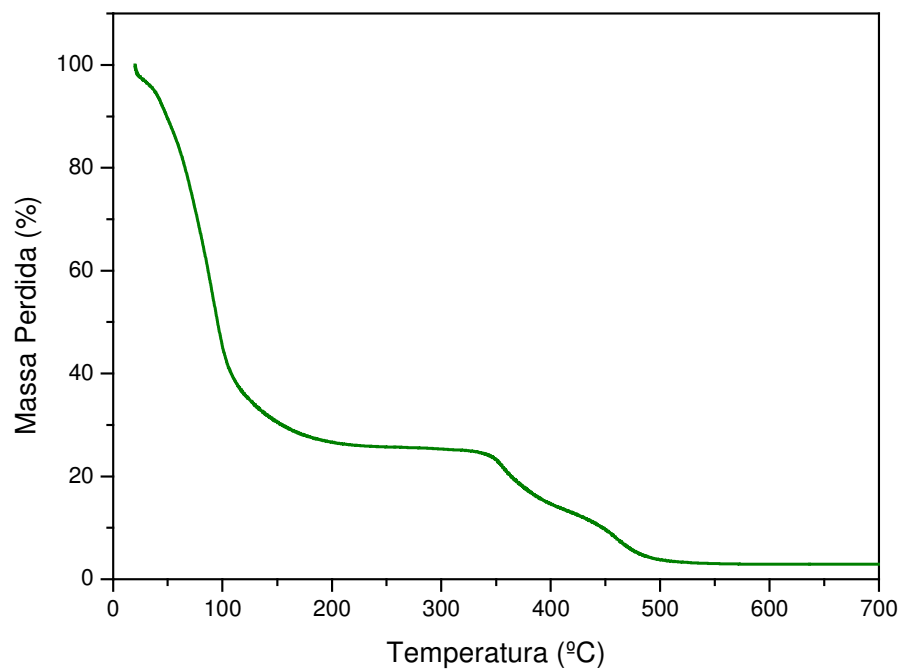


Figura 11 – Termograma para esfera PVA-AB comercial.

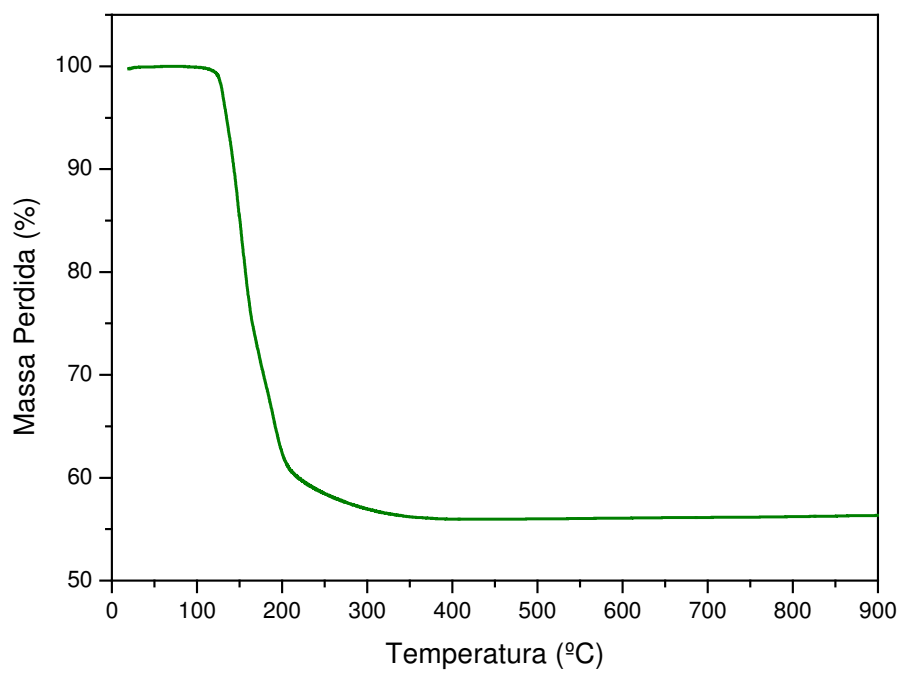


Figura 12 – Termograma para Ácido Bórico.

Tabela 9 – Valores de temperatura de decomposição e da massa perdida para os PVA com diferentes graus de hidrólise.

PVA	Temperatura de decomposição (°C)	Massa perdida (%)	Temperatura de decomposição (°C)	Massa perdida (%)	Grau de Hidrólise (%)
M 26.88	372	62	474	28	98,4 ± 0,4
M 10.98	236	48	324	43	87,7 ± 1,0
C 325	317	71	469	16	98,0
14OH	305	72	451	15	99,9
C HA70	308	72	455	13	99,7

Tabela 10 – Valores de temperatura de decomposição e da massa perdida para as esferas de PVA-AB com diferentes graus de hidrólise.

esferas PVA-AB	Temperatura de desidratação (°C)	Massa perdida (%)	Temperatura de decomposição (°C)	Massa perdida (%)	Grau de Hidrólise (%)
M 26.88	61	46	383	18	98,4 ± 0,4
M 10.98	90	70	418	10	87,7 ± 1,0
C 325	69	58	412	13	98,0
14OH	81	62	432	25	99,9
C HA70	83	59	444	23	99,7
Comercial	53	49	368 e 461	21 e 20	—

A decomposição térmica do PVA foi estudada previamente e os produtos gerados são complexos, provenientes de reações intramoleculares de ciclização e eliminação¹⁸. A primeira perda de massa (aproximadamente 300°C) corresponde aos grupos OH da cadeia polimérica sob a forma de água através de uma série de

reações de eliminação. O produto principal resultante deste processo é uma cadeia poliênica. Nota-se, nesta primeira etapa, uma redução significativa da massa inicialmente introduzida do PVA, com perdas variando de 48 a 72 %. A segunda perda de massa ocorreu em temperaturas superiores a 320 °C, onde reações de ciclização intramolecular, reações radicalares e reações Diels-Alder ocorrem para gerar compostos cíclicos insaturados e compostos aromáticos, de acordo com J.W. Gilman *et al.*, que acompanharam este processo por ressonância magnética nuclear¹⁸.

Após a reação entre o PVA e o ácido bórico, o perfil dos termogramas é significativamente alterado, confirmando a mudança estrutural que ocorre na cadeia polimérica que resulta na formação das esferas PVA-AB. O primeiro ponto de perda de massa corresponde à desidratação das esferas, com perdas variando de 46 a 70 % em massa de água. A segunda etapa de perda de massa ocorre em temperaturas elevadas (superiores a 380 °C), correspondendo a uma degradação da cadeia principal, possivelmente nos mesmos moldes supracitados. Uma investigação mais aprofundada utilizando métodos espectroscópicos seria necessária para determinar que tipo de alteração estrutural ocorre a estas temperaturas, o que não é, obviamente, objetivo deste trabalho. A esfera comercial mostrou comportamento semelhante, com perda de massa de 49 % em 53 °C e duas perdas de massa, de 21 % e 20 %, em 368 °C e 461 °C, respectivamente, conforme mostrado na Figura 12.

Para efeito de comparação, confirmando a divergência entre os perfis dos termogramas e, portanto, a alteração estrutural dos reagentes que leva à formação da esfera, a Figura 13 mostra o TGA obtido para ácido bórico puro, na qual, indica uma temperatura de decomposição diferente do PVA, indicando assim a reação e formação do PVA-AB.

4.2.3. Análise da morfologia das esferas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a porosidade das esferas de PVA-AB foram feitas análises por MEV. As micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 13 a 18.

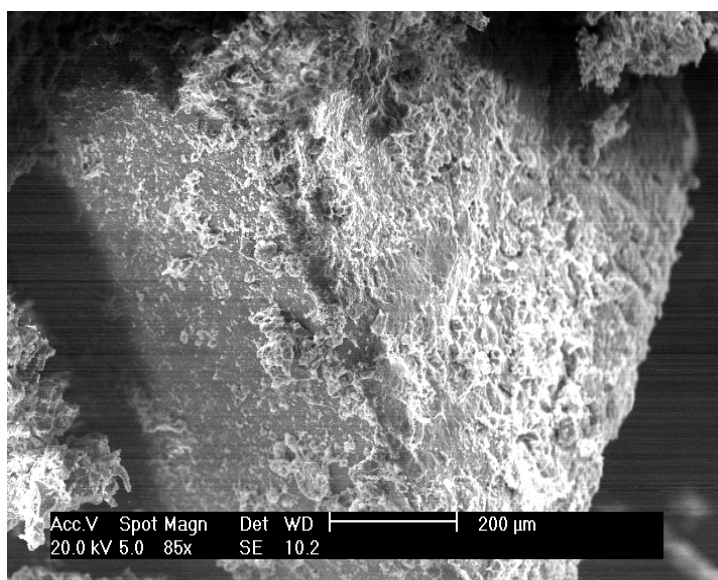


Figura 13 –

Micrografia da seção transversal da esfera de PVA-AB com PVA M 10.98 , na concentração 20% (m/v).

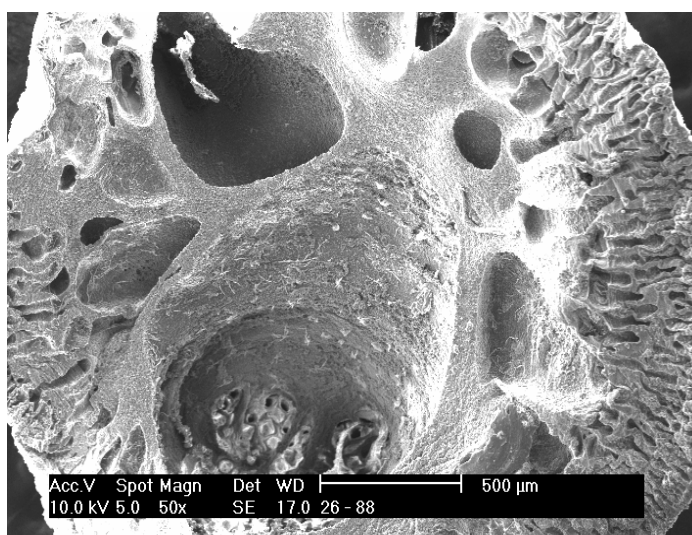


Figura 14 – Micrografia da seção transversal da esfera de PVA-AB com PVA M 26.88 , na concentração 20% (m/v).

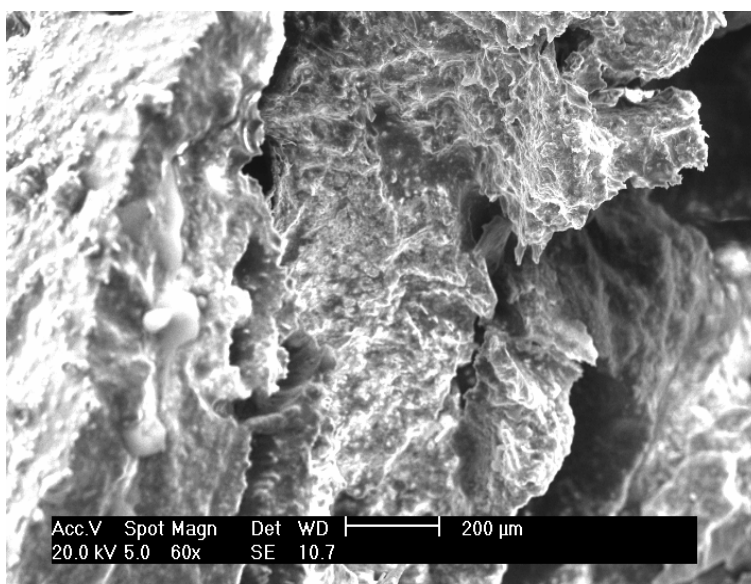


Figura 15 – Micrografia da seção transversal da esfera de PVA-AB com PVA C325, na concentração 20% (m/v).

As Figuras 16 e 17 mostram a morfologia das esferas obtidas com os polímeros cujas esferas foram formadas à temperatura ambiente, comparadas à matriz comercial.

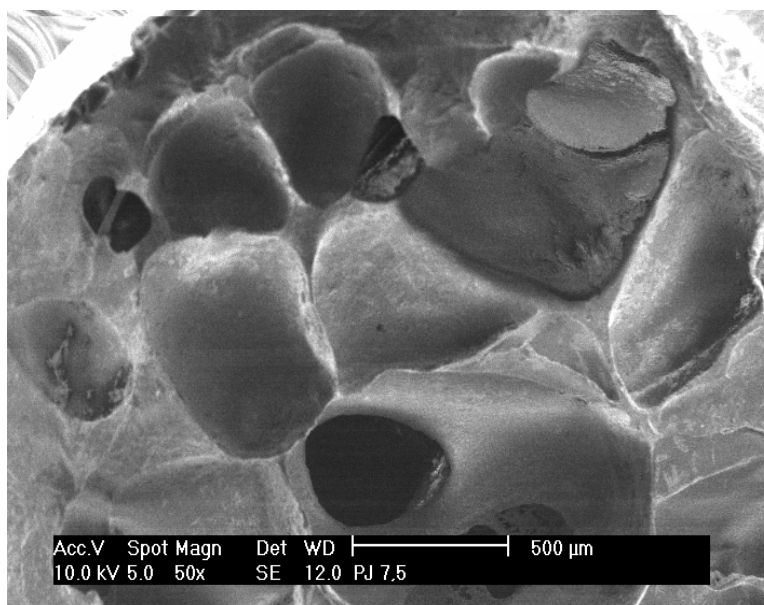


Figura 16 – Micrografia da seção transversal da esfera de PVA-AB com PVA 14OH, na concentração 7,5% (m/v).

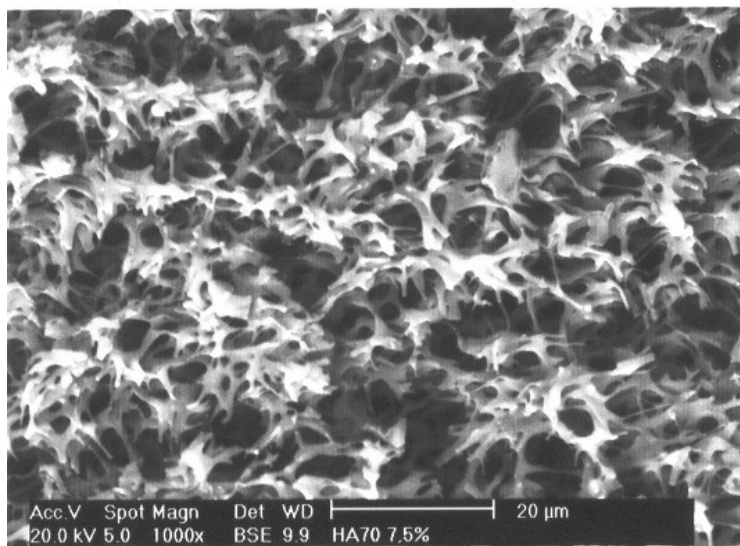


Figura 17 – Micrografia da seção transversal da esfera de PVA-AB com PVA C HA70, na concentração 7,5% (m/v)

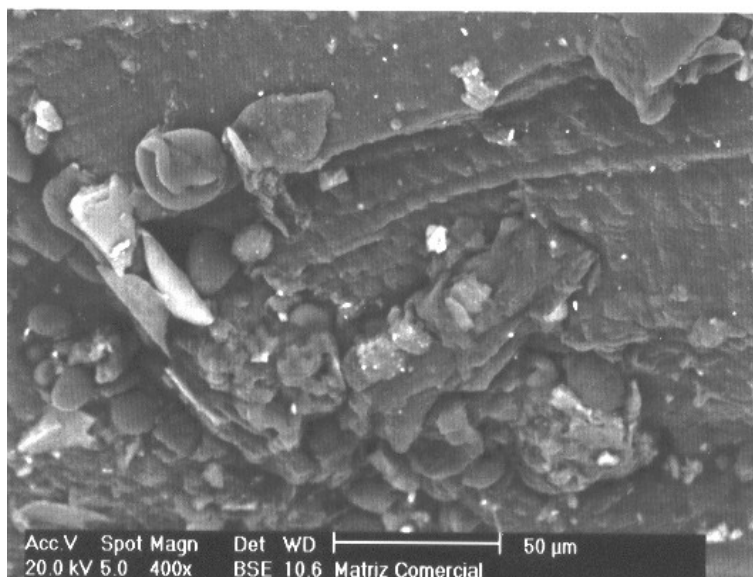


Figura 18 – Micrografia da seção transversal da esfera de PVA-AB comercial.

A micrografia da seção transversal das esferas de PVA-AB mostrou uma elevada porosidade, sendo portanto adequadas à fixação de bactérias usadas no tratamento de efluentes. No entanto como pode ser observado, o melhor resultado em termos de porosidade foi obtido com os polímeros com maior grau de hidrólise (PVA 14OH e C HA70).

4.2.4 Determinação da densidade das esferas de PVA-AB

A densidade das esferas foi obtida medindo-se o seu diâmetro com auxílio de um paquímetro e aplicando as Equações 6 e 7, conforme descrito no procedimento experimental. Os valores obtidos estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de densidade das esferas de PVA-AB.

Esferas de PVA-AB	Densidade (g/cm ³)
M 26.88	0,85
M 10.98	0,44
C 325	1,16
C HA70	0,44
14OH	0,42
Comercial	1,77

Como pode ser observado na Tabela 11, apenas as esferas produzidas com PVA C 325 tiveram um valor de densidade acima de 1, valor mais próximo das esferas produzidas comercialmente. O método empregado para determinar a densidade não é muito preciso pois deve-se levar em consideração que as esferas produzidas experimentalmente não são perfeitamente esféricas e, portanto, a Equação 9 pode fornecer resultados imprecisos. No entanto o método foi utilizado com o intuito de obter um valor aproximado de volume para posterior cálculo da densidade. A porosidade das esferas deve também ser levada em consideração, uma vez que nem todo o volume é, de fato, ocupado pelo material polimérico. Experimentalmente observou-se que ao serem colocadas em água à temperatura ambiente (~25 °C), apenas as esferas produzidas a partir dos polímeros M 26.88 e 14OH não submergiram, o que sugere que a densidade destas esferas seja, de fato, inferior à da água, todas as demais afundaram.

O tratamento de efluentes através do uso de bactérias fixadas em matrizes é bastante promissor. No entanto para aumentar a eficiência do processo as esferas de PVA-AB devem ter porosidade adequada para permitir à fixação das bactérias e densidade adequada, para ter mobilidade dentro da água para que o processo de degradação seja mais efetivo.

As esferas produzidas a partir dos PVA C HA70 e 14OH foram as que apresentaram melhores resultados, possuam baixa densidade porém elevado grau de porosidade, como pode ser visto nas Figuras 15 e 17, ao serem colocadas em água, seus poros vão sendo preenchidos pela água, o que facilita a entrada das bactérias e portanto facilita sua fixação.

5. CONCLUSÕES

Os polímeros PVA 14OH e o C HA70 foram os que apresentaram os melhores resultados formando esferas sem necessidade de controle de temperatura e em concentração de 7,5% (m/v). Através da técnica de viscosimetria utilizada neste trabalho foi possível observar que o PVA 14OH possui maior valor de viscosidade intrínseca o que contribui para a formação das esferas de PVA-AB, pois a cadeia polimérica está mais estendida facilitando a reação com o ácido bórico. A análise termogravimétrica das esferas PVA-AB permitiu, pela comparação com os termogramas dos polímeros puros e do ácido bórico, confirmar a alteração estrutural sofrida após a reação entre ambos para a formação de um novo produto, constituído pelas esferas PVA-AB. A microscopia eletrônica de varredura mostrou a elevada porosidade das esferas PVA-AB sintetizadas, em especial as que partiram dos polímeros C HA70 e 14OH. Devido ao elevado grau de porosidade das esferas, a medida de suas densidades com auxílio de um paquímetro resultou em valores menores que os reais; estes poros, após submersão em meio aquoso, são preenchidos com água elevando a densidade total das esferas e permitindo sua submersão. A elevada porosidade e densidade estão em concordância com os parâmetros básicos requeridos para que o material sintetizado possa ser empregado no futuro para fixação de bactérias utilizadas no tratamento de efluentes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MANO, E.B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1985, p. 1 - 13, 19 - 43 .
2. BLASS, A. **Processamento de polímeros**. 2ª ed. Florianópolis: Editora UFSC, 1988, p.5.
3. ATKINS, P. W. **Concepts in Physical Chemistry**. Oxford Chemistry Guides. Oxford Melbourne Tokyo; Oxford University Press. , 1995, p .218.
4. MILES, D. C. ; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Editora Polígono S.A . , 1975, p. 3.
5. ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/ Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. , 4 , 2001, p.180 – 187.
6. **Mowiol & Kuraray Poval Product catalog**, Kuraray Specialties Europe Frankfurt, Alemanha, p.3.
7. <http://www.rossetti.eti.br/dicuser/detalhe.asp?vini=1&vfim=1&vcodigo=32> página acessada em 11/10/04.
8. CANEVAROLO Jr., SEBASTIÃO V. **Ciência dos polímeros; um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Editora Artliber. , 2002, p. 110.
9. SKOOG, A . D .; HOLLER, J. F.; NIEMAN, A. T. **Princípios da Análise Instrumental**. Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química. 5 ed., 2002, p. 342, 343, 704 – 706.

10. JOSUÉ, A. **Desenvolvimento de um novo sistema de microencapsulação de fármacos a partir da quitosana para uso oral**. 2002. 143 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
11. MALISKA, A.M. , **Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Mecânica – LABMAT.
12. RUSSEL, J.B. **Química Geral**. Editora Mcgraw -Hill. 1981,p 29-31.
13. MELLO, C. A D. **Utilização de argila como coagulante no tratamento de efluentes e produção de esferas Poli Álcool Vinílico – Ácido Bórico (PVA-AB) adequadas à fixação de bactérias**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
14. HASHIMOTO S.; FURUKAWA K. IMMOBILIZATION OF ACTIVATED-SLUDGE BY PVA BORIC-ACID METHOD. **BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING**.1987. 30 (1): p. 52-59.
15. BRANDRUP, J; IMMERGUT, E.H; GRULKE. **Polymer handbook**. 4th. ed. New York: J. Wiley, 1999.
16. AMORIM, A. M. **Estudo da miscibilidade de blendas de poli(óxido de etileno) e poli(succinato de etileno**. 2004. 64.f Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

17. EWING, G. W. M. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Tradução de Autora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Edgard Blucher, 1993.

18. GILMAN, J. W; VANDERHART, D. L; KASHIWAGI, T; **Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol)**, In: Fire and Polímeros II: Materials and Test for Hazard Prevention, American Chemical Society, ACS Symposium series 599, Washington, DC, 1994, p 162-165.